

Date of Dispatch: February 7, 2006

NOTICE OF REJECTION

Patent Application No.: 2002-027171

Cited Documents:

- 1. JP Laid-Open Patent/Utility Publication No:2002-309074**

P03-0155

整理番号 P01-03320
発送番号 044948
発送日 平成18年 2月 7日

拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願2002-027171
起案日	平成18年 2月 1日
特許庁審査官	森川 聡 9268 4J00
特許出願人代理人	長谷川 芳樹 (外 3名) 様
適用条文	第29条の2、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

理由1：この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願の日前の特許出願であって、その出願後に出願公告又は出願公開がされた下記の特許出願の願書に最初に添付された明細書又は図面に記載された発明と同一であり、しかも、この出願の発明者がその出願前の特許出願に係る上記の発明をした者と同一ではなく、またこの出願の時に於いて、その出願人が上記特許出願の出願人と同一でもないので、特許法第29条の2の規定により、特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・請求項1～3及び5
- ・引用文献等1
- ・備考

引用文献等1として示される出願の出願当初の明細書（以下、「先願明細書」という。）には、乳酸系樹脂に、有機オニウムイオンで処理された層状珪酸塩、アルキレンビス脂肪酸アミド等の疎水性ワックスが配合されている組成物が記載されている（【請求項1】、【請求項4】、段落【0018】及び【0019】）から、請求項1～3及び5に係る発明は、先願明細書に記載された発明と同一のものである。

引 用 文 献 等 一 覧

1. 特願2001-114023号（特開2002-309074号公報）

理由2：この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第2号に規定する要件を満たしていない。

記

請求項1に記載されている「低分子化合物」の分子量が特定されない。
よって、請求項1に係る発明は明確でない。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC C08L 67/04

この先行技術文献調査結果の記録は拒絶理由を構成するものではありません。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

2006年 2月15日 18時16分

SOEI PATENT & LAW

NO. 0874/2 .P. 4ジ

特許審査第三部 高分子 森川 聡
TEL. 03(3581)1101 内線3456

FAX. 03(3501)0698

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309074

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08J 5/00
C08K 3/00
// (C08L 67/04
C08L 67:02)

(21)Application number : 2001-114023

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 12.04.2001

(72)Inventor : TAKAGI JUN
NAMAZUE TOSHIYA

(54) RESIN COMPOSITION, MOLDED PRODUCT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molded product simultaneously having excellent heat resistance, impact resistance and hygrothermal durability almost without deteriorating biodegradability characteristic to a lactic acid resin.

SOLUTION: The molded product contains a composition consisting of 50-95 mass% of a lactic acid resin whose mass ratio of L-lactic acid to D-lactic acid is 100:0 to 90:10, or 0:100 to 10:90, and 5-50 mass% of an aliphatic polyester resin having a glass transition temperature (T_g) of ≤ 0° C, and a hydrolysis preventing agent in an amount of 0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the composition, as the main components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3514736

[Date of registration] 23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309074

(P2002-309074A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 08 L 67/04	Z B P	C 08 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 08 J 5/00	C F D	C 08 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
// (C 08 L 67/04 67: 02)		C 08 L 67/04 67: 02	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-114023 (P2001-114023)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

(72) 発明者 鯉江 俊也

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

(74) 代理人 100107939

弁理士 大島 由美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、成形体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 乳酸系樹脂が本来有している生分解性をほとんど損なうことなく、優れた耐熱性、耐衝撃性、湿熱耐久性を同時に具備した成形体を提供すること。

【解決手段】 成形体は、L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度 (T_g) が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とする。

(2)

特開2002-309074

【特許請求の範囲】

【請求項1】 L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とすることを特徴とする成形体。

【請求項2】 前記脂肪族ポリエステルの融点が65~99℃であることを特徴とする請求項1に記載の成形体。

【請求項3】 前記乳酸系樹脂の相対結晶化度が50~100%であることを特徴とする請求項1または2に記載の成形体。

【請求項4】 前記加水分解防止剤が、表面処理無機フィラー、層状珪酸塩、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂およびカルボジミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の成形体。

【請求項5】 L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項6】 L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とする組成物を用いて、射出成形、フロー成形、シート熱成形またはプレス成形のいずれかの方法で成形されて形成されたことを特徴とする成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乳酸系樹脂の樹脂組成物、成形体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のプラスチックは自然環境中で長年にわたって安定であり、自然環境中に投棄された場合、自然の景観や野生動植物の生活環境を損ない、また、土中に埋設処理された場合でも、嵩比重が小さいため廃棄物埋め立て用地の短命化を促進する等の問題が指摘されていた。近年においては、環境保護の観点からプラスチック製品が投棄された場合でも最終的には分解・消失して自然環境に悪影響を及ぼさないことが求められ始めている。生分解性プラスチックは、土壌中や水中で、加水分解や生分解により、徐々に崩壊・分解が進行し、最終

的には微生物の作用により無害な分解物となることが知られている。実用化され始めている生分解性プラスチックとしては、脂肪族ポリエステル、変性ポリビニルアルコール(PVA)、セルロースエステル化合物、デンプン変性体、およびこれらのブレンド体等がある。これらの生分解性プラスチックはそれぞれ固有の特徴を有し、それに応じた用途展開が考えられるが、特に脂肪族ポリエステルの一つである乳酸系樹脂は、他の生分解性プラスチックと比較して、透明性、剛性、耐熱性、加工性等に優れていることから、硬質ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)の代替材料として注目されている。ところが、乳酸系樹脂の射出成形等による成形体は、剛性には優れているが、耐熱性、耐衝撃性および湿熱耐久性に乏しく、食品容器や家電製品の筐体として使用できるものではなかった。乳酸系樹脂のこれらの欠点を改良するために数多くの研究がなされてきた。例えば、特表平4-504731号公報、特表平6-504799号公報、特開平4-220456号公報、特開平8-193165号公報、特開平10-87976号公報等には、主に結晶化を促進するなどにより成形体の耐熱性や耐衝撃性を改良することが記載されている。しかしながら、まだ、耐熱性、耐衝撃性に並ぶ、乳酸系樹脂成形体の大きな欠点である湿熱耐久性を改良することができていない。そのため、例えば、真夏に駐車された車中や、赤道付近を通過する貨物船のコンテナ中に放置された場合に、樹脂が分子量大低下を起こして、成形体に問題が生じることがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち、本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、乳酸系樹脂が本来有している生分解性をほとんど損なうことなく、優れた耐熱性、耐衝撃性、湿熱耐久性を同時に具備した乳酸系樹脂の成形体およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明の成形体は、L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とすることを特徴とする。ここで、前記脂肪族ポリエステルの融点は65~99℃であることができる。また、前記乳酸系樹脂の相対結晶化度は50~100%であることができる。また、前記加水分解防止剤は、表面処理無機フィラー、層状珪酸塩、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂

(3)

特開2002-309074

およびカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つであることができる。本発明の樹脂組成物は、L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とすることを特徴とする。本発明の成形体の製造方法は、L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とする樹脂組成物を用いて、射出成形、ブロー成形、シート熱成形またはプレス成形のいずれかの方法で成形されて形成されたことを特徴とする。ここで、成形体を形成する際に用いられる金型の温度は61~84℃であることが好ましい。

【0005】

【発明の詳細な説明】以下本発明を詳細に説明する。本発明の成形体は、L-乳酸とD-乳酸との質量比が100:0~90:10、または0:100~10:90である乳酸系樹脂を50~95質量%と、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂を5~50質量%からなる組成物、および該組成物100質量部に対して、0.1~10質量部の加水分解防止剤を主成分とする。

【0006】本発明において使用される乳酸系樹脂とは、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリ(DL-乳酸)やこれらの混合体をいう。乳酸系樹脂の構成としてはD-乳酸:L-乳酸=100:0~90:10の範囲または0:100~10:90の範囲であることが必要であり、D-乳酸:L-乳酸=100:0~94:6の範囲または0:100~6:94の範囲であることが好ましい。また、D-乳酸とL-乳酸の構成割合が異なる2種類以上の乳酸系樹脂をブレンドすることも可能である。D-乳酸とL-乳酸との比が100:0~90:10または0:100~10:90の範囲外であると、所望する耐熱性が得にくい。なお、D-乳酸のみ又はL-乳酸のみの乳酸系樹脂は結晶性樹脂となり、融点が高く、耐熱性、機械的物性に優れる傾向にある。

【0007】乳酸系樹脂の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物等を直接脱水縮合重合して任意の組成を有する乳酸系樹脂を得ることができる。また、開環重合法(ラクチド法)では、乳酸の環状2量体である

ラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、適当な触媒を使用して乳酸系樹脂を得ることができる。なお、ラクチドには、L-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、D-乳酸とL-乳酸の2量体であるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合し、重合することによって任意の組成、結晶性を有するポリ乳酸を得ることができる。

【0008】本発明においては、 α -ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール/脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。乳酸系樹脂に共重合される他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、 ϵ -チロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。乳酸系樹脂に共重合される上記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等が挙げられる。

【0009】本発明においては、耐熱性を向上させるなどの必要に応じて、乳酸系樹脂の少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用することもできる。

【0010】本発明において使用される乳酸系樹脂は、重量平均分子量が5万~40万であることが好ましく、より好ましくは10万~25万である。分子量が5万より小さいと機械物性や耐熱性等の実用物性が発現されない場合があり、分子量が40万より大きいと熔融粘度が高すぎて成形加工性に劣る場合がある。

【0011】本発明においては、乳酸系樹脂にガラス転移温度(T_g)が0℃以下、より好ましくは-20℃以下である脂肪族ポリエステル樹脂を混合することにより、成形体に優れた耐衝撃性を付与することができる。脂肪族ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)が0℃を超えると、耐衝撃性の改良効果が乏しくなる。

【0012】かかる脂肪族ポリエステル樹脂は、乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル樹脂であり、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等が挙げ

(4)

特開2002-309074

られる。脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮合重合して得られる。また、必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーである ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル δ -バレロラクトン等が代表的に挙げられ、これらから1種類以上選ばれて重合される。合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。

【0013】本発明に用いられるガラス転移温度(T_g)が 0°C 以下の脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が $65\sim 99^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。融点が 65°C より低いと、成形時に成形体が金型に粘着して離型がうまくいかず、成形体を取り出すことができなくなることがあり、または乳酸系樹脂そのものの耐熱性は発現できても、例えば 60°C の高湿雰囲気中で脂肪族ポリエステル成分が溶出してしまい、表面外観が損なわれたり、変形を生じたりすることがある。また、融点が 99°C より高いと、脂肪族ポリエステル自身が脆くなる傾向にあるので成形体の耐衝撃性を改良することが難しくなることがある。

【0014】本発明においては、L-乳酸とD-乳酸との重量比が $100:0\sim 90:10$ 、または $0:100\sim 10:90$ である乳酸系樹脂を $50\sim 95$ 質量%と、ガラス転移温度(T_g)が 0°C 以下の脂肪族系ポリエステル樹脂を $5\sim 50$ 質量%の割合で混合することが重要である。乳酸系樹脂がかかる範囲を下回ると、成形体の剛性が低下し、外圧でつぶれたり、傷が付きやすくなったりし、さらには、耐熱性や湿熱耐久性が損なわれる。また、乳酸系樹脂の割合がかかる範囲を上回ると、実用的な耐衝撃性が発現できない。

【0015】本発明においては、乳酸系樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂からなる組成物100質量部に対して、加水分解防止剤を $0.1\sim 10$ 質量部の範囲内で添加することが必要である。本発明においては加水分解防止剤として、表面処理無機フィラー、層状珪酸塩、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂およびカルボジイミド化合物からなる群のうち少なくとも一種類が選ばれる。

【0016】本発明において表面処理無機フィラーとは、シリカ、タルク、カオリン、クレイ、アルミナ、非膨潤性マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、アスベスト、ガラス繊維、金属

粉等に対し、その表面の疎水性を高めるために、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、高級脂肪アルコール、高級脂肪アルコールエステル、有機シランカップリング剤、有機チタンカップリング剤等で表面処理したものを指す。無機フィラーに表面処理が施されていないと、成形体の湿熱耐久性を改良することが困難であるばかりでなく、湿熱耐久性を低下させることもある。成形体の湿熱耐久性を高めるためには、高級脂肪酸や高級脂肪アルコールおよびそれらの誘導体等の合計炭素数が12以上のものを用いて表面処理を施すことが好ましい。また、有機シランカップリング剤や有機チタンカップリング剤としては、アルキル基またはフェニル基を含有するものが好ましく用いられる。

【0017】本発明に用いられる層状珪酸塩は、アルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上に珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性陽イオンを有しているものが好んで選択される。その1枚の板状結晶層の大きさは、通常幅 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 、厚さ $6\sim 15$ オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は $0.2\sim 3\text{meq/g}$ のものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が $0.8\sim 1.5\text{meq/g}$ のものである。本発明に好ましく用いられる層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウム等の各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素マイカ、Li型四珪素フッ素マイカ等の膨潤性マイカ等が挙げられ、天然のものでも合成されたものでもよい。これらの中でもモンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素マイカ、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性合成マイカが好ましい。

【0018】本発明においては、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることが好ましい。有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられる。これらの中ではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでもよい。1級アンモニウムイオンとしては、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウム等が挙げられる。2級アンモニウムイオンとしては、メチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム等が挙

10

20

30

40

50

(5)

特開2002-309074

げられる。3級アンモニウムイオンとしては、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム等が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。また、これらの他にもアニリン、*p*-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、*p*-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオン等も挙げられる。これらのアンモニウムイオンの中でも、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、12-アミノドデカン酸から誘導されるアンモニウム等が好んで用いられる。

【0019】疎水性ワックスとしては、1) 流動パラフィン、天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、フルオロカーボンワックス等の炭化水素系ワックス、2) 高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系ワックス、3) 脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪族アミド系ワックス、4) 脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステルワックス、脂肪酸ポリグリコールエステル等のエステル系ワックス、5) 脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリセロール等のアルコール系ワックス、6) 金属石鹸、および、7) これらの混合系が挙げられる。ここで、1) 炭化水素系ワックスとしては、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックスが、2) 脂肪酸系ワックスとしては、ステアリン酸、ラウリン酸が、3) 脂肪族アミド系ワックスとしては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリロアミド、エチレンビスステアリロアミドが、4) エステル系ワックスとしては、ブチルステアレート、硬化ひまし油、エチレングリコールモノステアレートが、5) アルコール系ワックスとしては、セチルアルコール、ステアリルアルコールが、6) 金属石鹸としては、ステアリン酸アルミ、ステアリン酸カルシウムが、効果およびコスト面で好適に用いられる。

【0020】疎水性可塑剤としては、下記(1) ~

(8) に示される化合物から少なくとも1種類選ばれることが好ましい。

(1) $H_5C_3(OH)_{3-n}(OOCCH_3)_n$

但し、 $0 < n \leq 3$ これは、グリセリンのモノー、またはジー、またはトリアセテートであり、これらの混合物でも構わないが、 n は3に近い方が好ましい。

(2) グリセリンアルキレート (アルキル基は炭素数2~20、水酸基の残基があってもよい) であり、例えば、グリセリントリプロピオネート、グリセリントリブチレートである。

(3) エチレングリコールアルキレート (アルキル基は炭素数1~20、水酸基の残基があってもよい) であり、例えば、エチレングリコールジアセテートである。

(4) エチレン繰り返し単位が5以下のポリエチレングリコールアルキレート (アルキル基は炭素数1~20、水酸基の残基があってもよい) であり、例えば、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテートである。

(5) 脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル (アルキル基は炭素数1~20) であり、例えば、ステアリン酸ブチルである。

(6) 脂肪族ジカルボン酸アルキルエステル (アルキル基は炭素数1~20、カルボキシル基の残基があってもよい) であり、例えば、ジ(2-エチルヘキシル) アジペート、ジ(2-エチルヘキシル) アゼレートである。

(7) 脂肪族トリカルボン酸アルキルエステル (アルキル基は炭素数1~20、カルボキシル基の残基があってもよい) であり、例えば、クエン酸トリメチルエステルである。

(8) 重量平均分子量2万以下の低分子量脂肪族ポリエステルであり、例えば、コハク酸とエチレングリコール/プロピレングリコール縮合体 (大日本インキ (株) よりポリサイザーの商品名で販売されている) である。

(9) 天然油脂およびそれらの誘導体であり、例えば、大豆油、エポキシ化大豆油、ひまし油、桐油、なたね油である。

【0021】オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンを中心に、それらの誘導体、共重合体を広く用いることができる。例えば、LDPE (低密度ポリエチレン)、LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン)、VLDPE (超低密度ポリエチレン)、EVA (エチレン酢酸ビニル共重合体)、EVOH (エチレンビニルアルコール共重合体)、メタロセン系樹脂、PP (ポリプロピレン)、IO (アイオノマー)、EAA (エチレンアクリル酸共重合体)、EMMA (エチレンメチルメタクリレート共重合体)、EMA (エチレンメチルアクリレート共重合体)、EEA (エチレンエチルアクリレート共重合体)、接着性ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。乳酸系樹脂との分散性を考慮すると、ホモポリマーよりも、EVAやIO等の少量の極性官能基

(6)

特開2002-309074

を持った樹脂が好ましい。

【0022】カルボジイミド化合物としては、分子内に少なくともひとつのカルボジイミド基を有する化合物が挙げられる。これらのカルボジイミド化合物は、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。例えば、ポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチルジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等が挙げられる。カルボジイミド化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0023】加水分解防止剤(C)の添加量が、乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル樹脂(B)の合計量100質量部に対し、0.1質量部を下回ると、湿熱耐久性が発現せず、10質量部を上回ると、成形体の加工性や物性が低下する等の不具合が生ずる。表面処理無機フィラーや層状珪酸化合物やオレフィン系樹脂の過剰添加は、耐衝撃性の低下や外観不良を惹起し、一方、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、カルボジイミド化合物の過剰添加は、粘度の低下に伴う成形加工性低下、機械強度の低下、成形体表面へのブリード、べたつきを引き起こす。

【0024】また、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤等の添加剤を処方することができる。

【0025】次に、成形体を製造する方法について説明する。本発明において成形法は、射出成形、ブロー成形、シート熱成形、プレス成形等より選ばれる。ただし、本発明においては乳酸系樹脂の相対結晶化度を50~100%の範囲内にすることが好ましい。乳酸系樹脂の相対結晶化度が50%より低いと、成形体の耐熱性や湿熱耐久性が発現しにくい。したがって本発明においては、樹脂組成、樹脂温度、金型温度、冷却条件等を調整して(特に金型温度)、乳酸系樹脂の相対結晶化度がかかる範囲とすることが好ましい。本発明において相対結晶化度とは、下記式により求められる。

【数1】相対結晶化度(%) = $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100$

ΔH_m : 乳酸系樹脂の融解熱量

ΔH_c : 乳酸系樹脂の結晶化熱量

相対結晶化度は、乳酸系樹脂のDL比や、樹脂組成物の種類、核剤の添加等により変化するが、一般に冷却速度が遅いほど相対結晶化度は大きくなる。本発明においては、相対結晶化度と成形性のバランスをとるために、いずれの成形法においても、金型温度を61~84℃にすることが好ましい。金型の温度が61℃未満では、結晶化速度が遅く所望の相対結晶化度を得るのに時間がかかり過ぎ、84℃より高いと、結晶化速度は速いが、成形

体の金型への粘着が起こりやすく、成形サイクルが上がらなかつたり、金型からの取り出し時に成形体の変形することがある。金型への接触時間は、1~1000秒、好ましくは10~100秒の範囲で調整される。なお、結晶化速度を上げるためには、タルク、シリカ、ライスワックス、フタル酸エステル等の核剤を添加することが効果的であるが、上述したいずれの加水分解防止剤も少なからず結晶化核剤としての効果も有する。したがって、加水分解防止剤の種類や添加量によっては、金型温度がもっと低くても、相対結晶化度が所定の範囲に入ることがある。

【0026】本発明の成形体は上記した成形法のいずれかの方法により形成することができ、例えば、射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を溶融軟化させて、金型に充填して所定の成形サイクルで成形体を形成することができ、押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を例えばTダイ押出機等に投入して成形することができる。また、真空成形においては、例えば押し出し成形により形成されたフィルムやシートを予備成形体とし、これを加熱、軟化させた後、真空成形機を用い、金型内で真空成形することができる。それぞれの成形法において、使用される装置および一般的な加工条件は、特に限定されるものではない。

【0027】具体的には、乳酸系樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂と加水分解防止剤とを直接混ぜ合わせ、押出機を用いて成形する方法、予め混練能力を有する押出機で均質コンパウンドした後、例えばコンパウンドペレットを形成し、これを用いて成形する方法、あるいはコンパウンドペレットからシートを形成し、これを用いて成形する方法等が挙げられる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は以下に示す条件で測定を行ない、算出したものである。

(1) 成形性

成形体を金型から取り出す際の金型への粘着性を下記に示す基準で3段階評価を行った。

○ 金型への粘着が全くなく抵抗なく取り出せ、変形もなかった

△ 金型への粘着や変形がわずかに発生したが、実用上問題がなかった

× 金型への粘着が発生し、取り出しに負荷を必要とし、また、負荷をかけたために、成形体に明らかな変形が生じた

(2) 相対結晶化度

成形体を直径が5mmで重さが10mg程度の鱗片状に削り出し、示差走査熱量計(パーキンエルマー製、商品名「DSC-7」)を用い、JIS-K7112.2.1に基づいて昇温測定(示差走査熱量測定)を行い、下記の式に

50

(7)

特開2002-309074

より算出した。

【数2】相対結晶化度(%) = $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100$

ΔH_m : 乳酸系樹脂の融解熱量

ΔH_c : 乳酸系樹脂の結晶化熱量

(3) 耐衝撃性 (アイソット衝撃試験)

成形体を幅10mm×長さ80mm×厚み4mmとなるように直接成形するか、または得られた成形体からこの大きさの試料を切り出し、JIS-K7111に基づき、安田精機製作所製の万能衝撃試験機(型番258)を用い、ノッチ付(ノッチタイプA)、エッジワイズでアイソット衝撃試験を行った。単位は、 KJ/m^2 である。

(4) 耐熱性

成形体を100℃の熱風オープン中に30分間静置した後、目視評価を行った。評価基準は、目視で変形が認められなかったものを記号「○」、わずかに変形が認められたものを「△」、明らかに変形したものを「×」で示した。

(5) 乳酸系樹脂の重量平均分子量

東ソー(株)製のゲルパーミエーションクロマトグラフィ-HLC-8120GPCに、(株)島津製作所製のクロマトカラムShim-PackシリーズのGPC-800CPを装着し、溶媒としてクロロホルムを用い、溶液濃度0.2wt/vol%、溶液注入量200 μ l、溶媒流速1.0ml/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で乳酸系樹脂の重量平均分子量を算出した。ただし用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2,000,000、670,000、110,000、35,000、10,000、4,000、600である。

(6) 湿熱耐久性能 (分子量保持率)

成形体を、温度85℃、湿度85%に調整したタバイエスベック製の恒温恒湿機LH-112中に30時間静置した後の乳酸系樹脂の重量平均分子量を測定した。恒温恒湿機に入れる前と後の乳酸系樹脂の重量平均分子量から分子量保持率(%)を下記式により算出し、下記に示す基準に基づき評価を行った。

【数3】分子量保持率(%) = $(\text{試験後の分子量} / \text{試験前の分子量}) \times 100$

○ 分子量保持率が75~100%のもの

△ 分子量保持率が50~74%のもの
× 分子量保持率が0~49%のもの

【0029】(実施例1) L-乳酸:D-乳酸=99:1である乳酸系樹脂(A)(カーギル・ダウ社製、商品名「NatureWorks 4031D」、重量平均分子量20万)と、脂肪族ポリエステル樹脂(B)として、ガラス転移温度(T_g)が-45℃であるポリブチレンサクシネートアジベート(昭和高分子(株)製、商品名「ピオノーレ3003」とを質量比で80:20の割合にブレンドした組成物100質量部に対して、加水分解防止剤(C)としてオクチルシラン処理シリカ(日本エアロジル社製、商品名「R805」)を8質量部ブレンドし、これを三菱重工業(株)製の小型同方向2軸押出機を用い、200℃でコンパウンドして原料ペレットを作成した。得られた原料ペレットを、アイソット試験片形状の金型を備えた日精樹脂工業社製の小型射出成形機「PS40E5A」に投入し、シリンダー温度200℃、金型温度80℃、成形サイクル60秒で射出成形を行い、成形体を得た。得られた成形体について、成形性、耐衝撃性、耐熱性、湿熱耐久性能の評価を行った。また、得られた結果について、総合評価を行い、全てにおいて優れている場合を「○」、実用レベル以上である場合を「△」、実用不可能である場合を「×」で示した。これらの結果を表1に示す。

【0030】(比較例1) 実施例1において、加水分解防止剤を使用しなかった以外は実施例1と同様にして成形体を作製した。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0031】(実施例2~5) 実施例1において、加水分解防止剤(C)の種類および添加量(単位は質量部)を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして成形体を作製した。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0032】(比較例2~3) 実施例3において、加水分解防止剤(C)の添加量(単位は質量部)を表1に示すように変更した以外は実施例3と同様にして成形体を作製した。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、比較例3の成形体はブリードを起こしていることが確認された。

【0033】

【表1】

(8)

特開2002-309074

		実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3	実施例4	実施例5
(A)のL:D比		99:1	99:1	99:1	99:1	99:1	99:1	99:1	99:1
(B)	種類	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003
	Tg (°C)	-45	-45	-45	-45	-45	-45	-45	-45
	Tm (°C)	95	95	95	95	95	95	95	95
(A)/(B)の 配合比		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
(C)	種類	オクチルシ ラン処理シ リカ*1	—	潤滑性マイ カ*2	流動パラ フィン*3	流動パラ フィン*3	流動パラ フィン*3	EVA*4	芳香族ポリ カルボジイ ミド*5
	量	8.0	—	2.0	5.0	0.05	12.0	10.0	1.0
金型温度(°C)		80	80	80	80	80	80	80	80
成形サイクル (秒)		60	60	60	60	60	60	60	60
成形性		○	○	○	○	○	×	○	○
相対結晶化度 (%)		91	85	92	100	88	100	87	88
耐衝撃性 (kJ/m ²)		3.9	4.5	4.3	4.9	4.5	2.4	5.8	4.4
耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○
層熱耐久性		○	×	○	○	×	○	○	○
総合評価		○	×	○	○	×	×	○	○

*1 オクチルシラン処理シリカ:日本エアロジル社製、R805

*2 潤滑性マイカ:トピー工業社製、4C-Ts

*3 流動パラフィン:和光純薬社製、試薬

*4 EVA:東ソー社製、UE537

*5 芳香族ポリカルボジイミド:バイエル社製、スタバクゾールP

【0034】(実施例6) L-乳酸:D-乳酸=95:5である乳酸系樹脂(A)(カーギル・ダウ社製、商品名「NatureWorks 4050D」、重量平均分子量20万)と、脂肪族ポリエステル樹脂(B)として、ガラス転移温度(Tg)が-45°Cであるポリブチレンサクシネートアジペート(昭和高分子製、商品名「ビオノーレ3003」)とを質量比で90:10の割合にブレンドした組成物100質量部に対して、加水分解防止剤(C)としてオクチルシラン処理シリカ(日本エアロジル社製、商品名「R805」)を1.5質量部ブレンドし、これを三菱重工業(株)製の小型同方向2軸押出機を用い、200°Cでコンパウンドして原料ペレットを作成した。得られた原料ペレットを、アイソット試験片形状の金型を備えた日精樹脂工業社製の小型射出成形機「PS40E5A」に投入し、シリンダー温度200°C、金型温度110°C、成形サイクル30秒で射出成

形を行い、成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0035】(実施例7) 実施例6において、脂肪族ポリエステル樹脂(B)をポリブチレンサクシネート(昭和高分子(株)製、商品名「ビオノーレ1003」)に変更し、成形条件として金型温度を84°C、成形サイクルを200秒に変更した以外は実施例6と同様にして成形体を作製した。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0036】(実施例8) 実施例7において、脂肪族ポリエステル樹脂(B)をポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルH-7」)に変更した以外は実施例7と同様にして成形体を作製した。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0037】(比較例4) 実施例7において、脂肪族ポ

(9)

特開2002-308074

リエステル樹脂 (B) をポリヒドロキシ酪酸/吉草酸共重合体 (ゼネカ社製、商品名「バイオボール」) に変更した以外は実施例 7 と同様にして成形体を作製した。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0038】 (比較例 5) 実施例 6 において、乳酸系樹脂 (A) を L-乳酸 : D-乳酸 = 88 : 12 の乳酸系樹脂 (カーギル・ダウ社製、商品名「Nature Works 4060D」、重量平均分子量 20 万) に変更し、乳酸系樹脂 (A) と脂肪族ポリエステル樹脂 (B) の配合比を表 2 に示すように変更し、成形条件を金型温度 84℃、成形サイクルを 200 秒に変更した以外は実施例 6 と同様にして、成形体を作製した。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表

2 に示す。

【0039】 (実施例 9 ~ 10、比較例 6) 実施例 6 において、乳酸系樹脂 (A) の種類を実施例 1 と同様の乳酸系樹脂 (カーギル・ダウ社製、商品名「Nature Works 4031D」、重量平均分子量 20 万) に変更し、乳酸系樹脂 (A) と脂肪族ポリエステル樹脂 (B) の配合比を表 2 に示すように変更し、また、金型温度と成形サイクルを表 2 に示すようにした以外は実施例 6 と同様にして、成形体を作製した。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0040】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	実施例 9	実施例 10	比較例 6
(A) の L:D 比	95:5	95:5	95:5	95:5	88:12	99:1	99:1	99:1
(B)	種類	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 1003	ブラクセル H-7	バイオボール	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003	ビオノーレ 3003
	Tg (°C)	-45	-30	-60	5	-45	-45	-45
	Tm (°C)	95	115	60	165	95	95	95
(A)/(B) の配合比		90/10	90/10	90/10	90/10	80/20	80/20	60/40
(C)	種類	ポリカルボジイミド *6	ポリカルボジイミド *6	ポリカルボジイミド *6	ポリカルボジイミド *6	ポリカルボジイミド *6	ポリカルボジイミド *6	ポリカルボジイミド *6
	量	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
金型温度 (°C)		110	84	84	84	84	60	84
成形サイクル (秒)		30	200	200	200	200	200	60
成形性		△	○	△	○	×	△	△
相対結晶化度 (%)		100	80	82	84	結晶化せず	48	95
耐衝撃性 (KJ/m ²)		3.9	2.9	3.9	1.9	4.5	4.6	5.5
耐熱性		○	○	△	○	×	△	△
湿熱耐久性		○	○	△	○	△	○	△
総合評価		△	△	△	×	×	△	△

*6 ポリカルボジイミド: 日清紡績 (株) 製、カルボジイミド HMV-8CA

【0041】 (実施例 11) 実施例 1 で用いた原料ペレットを Tダイを備えた三菱重工業 (株) 製の単軸押出機に投入し、バレル温度 200℃ で押出を行い、その後キャストロールで急冷して、シートを得た。得られたシートを熱成形機 (三和興業社製、「PLAVAC-FE3 6PH 型」) にクランプし、赤外線ヒータを用いてシ

ト温度が 100℃ となるように予熱した後、プラグアシストにより金型内に押し込んで予備成形を行なった。次いで、金型内を真空にしてトレー状に成形した。ただし、成形条件として金型を 75℃ に加熱し、金型接触時間を 30 秒とした。得られたトレー状成形体について実施例 1 と同様の評価を行ったところ、相対結晶化度 60

(10)

特開2002-309074

%、耐衝撃性4.5 KJ/mm²であり、成形性、耐熱性、湿熱耐久性ともに評価は「O」であった。

【0042】

【発明の効果】以上、詳しく説明したように、本発明に

よれば乳酸系樹脂が本来有している生分解性をほとんど損なうことなく、優れた耐熱性、耐衝撃性、湿熱耐久性を同時に具備した乳酸系樹脂の樹脂組成物、成形体を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA43 AA44 AA71 AA84
AA86 AB21 AB26 AC12 AE04 10
BB03 BB05 BC01
4J002 AE032 BB002 CF032 CF181
DE146 DE236 DJ016 DJ036
DJ046 DL006 EP026 FA046
FB096 FB166 FB236 FB256
FD026 FD206